

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222279

(43)公開日 平成 5 年(1993) 8 月31日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P C	8933-4 J		
C 0 8 K 3/24	K J R	7167-4 J		
// (C 0 8 L 67/02 63:00)		8830-4 J		

審査請求 有 請求項の数42(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平4-190391	(71)出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1 番
(22)出願日	平成 4 年(1992) 7 月17日	(72)発明者	ロバート・ラッセル・ガルッチ アメリカ合衆国、インディアナ州、マウン ト・バーノン、タングルウッド・ドライ ブ、1109番
(31)優先権主張番号	7 3 2 1 8 8	(74)代理人	弁理士 生沼 徳二
(32)優先日	1991年 7 月18日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ化合物と触媒との併用によるポリエステル安定化

(57)【要約】

【目的】 溶融粘度安定性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) 線状ポリエステル樹脂、(b) 二官能性エポキシ化合物、及び、(c) 触媒化合物の諸成分により、熱可塑性樹脂組成物を構成する。線状ポリエステル樹脂成分(a)は、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、又は、これらの混合物、と、芳香族二酸とから誘導された単位を含む。二官能性エポキシ化合物成分(b)は、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等である。上記樹脂組成物は、(d) ヒンダードフェノール酸化防止剤を追加含有してもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 線状ポリエステル樹脂、(b) 二官能性エポキシ化合物および(c) 触媒化合物の諸成分から成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 前記ポリエステル樹脂(a) が脂肪族ジオール、脂環式ジオールまたはそれらの混合物と芳香族二酸とから誘導された単位から成る請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記ポリエステル樹脂(a) がポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメタノールテレフタレート) およびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項2記載の組成物。

【請求項4】 前記ポリエステル樹脂(a) がポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)である請求項3記載の組成物。

【請求項5】 前記ポリエステル樹脂(a) がフェノールとトリクロロエタンとの60:40混合物中において25℃で測定した場合に少なくとも約0.4dl/gの固有粘度を有する請求項1記載の組成物。

【請求項6】 前記二官能性エポキシ化合物(b) がビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノールジグリシジルエーテル、カルボン酸のジグリシジル付加物、およびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項1記載の組成物。

【請求項7】 前記二官能性エポキシ化合物(b) が3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートである請求項6記載の組成物。

【請求項8】 前記触媒化合物(c) が炭素-リン直接結合を含まずかつアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオンおよびハロゲン陰イオンの少なくとも1者を含有する塩である請求項1記載の組成物。

【請求項9】 前記触媒化合物(c) が臭化カリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、フッ化リチウム、酢酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウムおよびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項8記載の組成物。

【請求項10】 前記触媒化合物(c) がステアリン酸ナトリウムである請求項9記載の組成物。

【請求項11】 (d) ヒンダードフェノール酸化防止剤を追加含有する請求項1記載の組成物。

【請求項12】 難燃剤、滴下抑制剤、補強剤、染料、顔料、安定剤、核生成剤、ゴム系耐衝撃性向上剤およびそれらの混合物から成る群より選ばれた添加剤を追加含

有する請求項1記載の組成物。

【請求項13】 前記ポリエステル樹脂(a) が前記組成物の全重量を基準として約60~約100重量%の範囲内の量で使用される請求項1記載の組成物。

【請求項14】 前記ポリエステル樹脂(a) が前記組成物の全重量を基準として約90~約100重量%の範囲内の量で使用される請求項13記載の組成物。

【請求項15】 前記二官能性エポキシ化合物(b) が前記組成物の全重量を基準として約0.1~約3.5重量%の範囲内の量で使用される請求項1記載の組成物。

【請求項16】 前記二官能性エポキシ化合物(b) が前記組成物の全重量を基準として約0.5~約2重量%の範囲内の量で使用される請求項15記載の組成物。

【請求項17】 前記二官能性エポキシ化合物(b) が前記組成物の全重量を基準として約1~約1.5重量%の範囲内の量で使用される請求項16記載の組成物。

【請求項18】 前記触媒化合物(c) が前記組成物の全重量を基準として約0.01~約1重量%の範囲内の量で使用される請求項1記載の組成物。

【請求項19】 前記触媒化合物(c) が前記組成物の全重量を基準として約0.03~約0.1重量%の範囲内の量で使用される請求項18記載の組成物。

【請求項20】 熱可塑性線状ポリエステル樹脂に有効量の二官能性エポキシ化合物および有効量の触媒化合物を配合することを特徴とする、熱可塑性線状ポリエステル樹脂の熔融粘度特性を向上させるための方法。

【請求項21】 前記ポリエステル樹脂が脂肪族ジオール、脂環式ジオールまたはそれらの混合物と芳香族二酸とから誘導された単位から成る請求項20記載の方法。

【請求項22】 前記ポリエステル樹脂がポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメタノールテレフタレート)、ポリエチレンテレフタレートおよびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項21記載の方法。

【請求項23】 前記ポリエステル樹脂がポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)である請求項22記載の方法。

【請求項24】 前記ポリエステル樹脂がフェノールとトリクロロエタンとの60:40混合物中において25℃で測定した場合に少なくとも約0.4dl/gの固有粘度を有する請求項20記載の方法。

【請求項25】 前記二官能性エポキシ化合物がビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビスフェノールジグリシジルエーテル、カルボン酸のジグリシジル付加物、およびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項20記載の方法。

【請求項26】 前記二官能性エポキシ化合物が3, 4

ーエポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートである請求項25記載の方法。

【請求項27】 前記触媒化合物が炭素-リン直接結合を含まずかつアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオンおよびハロゲン陰イオンの少なくとも1者を含む塩である請求項20記載の方法。

【請求項28】 前記触媒化合物が臭化カリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化リチウム、フッ化リチウム、酢酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウムおよびそれらの混合物から成る群より選ばれる請求項27記載の方法。

【請求項29】 前記触媒化合物がステアリン酸ナトリウムである請求項28記載の方法。

【請求項30】 ヒンダードフェノール酸化防止剤が追加配合される請求項20記載の方法。

【請求項31】 難燃剤、滴下抑制剤、補強剤、染料、顔料、安定剤、核生成剤、ゴム系耐衝撃性向上剤およびそれらの混合物から成る群より選ばれた添加剤が追加配合される請求項20記載の方法。

【請求項32】 前記配合が熔融混合またはロール練りによって行われる請求項20記載の方法。

【請求項33】 前記ポリエステル樹脂が配合組成物の全重量を基準として約60～約100重量%の範囲内の量で使用される請求項20記載の方法。

【請求項34】 前記ポリエステル樹脂が配合組成物の全重量を基準として約90～約100重量%の範囲内の量で使用される請求項33記載の方法。

【請求項35】 前記二官能性エポキシ化合物が配合組成物の全重量を基準として約0.1～約3.5重量%の範囲内の量で使用される請求項20記載の方法。

【請求項36】 前記二官能性エポキシ化合物が配合組成物の全重量を基準として約0.5～約2重量%の範囲内の量で使用される請求項35記載の方法。

【請求項37】 前記二官能性エポキシ化合物が配合組成物の全重量を基準として約1～約1.5重量%の範囲内の量で使用される請求項36記載の方法。

【請求項38】 前記触媒化合物が配合組成物の全重量を基準として約0.01～約1重量%の範囲内の量で使用される請求項20記載の方法。

【請求項39】 前記触媒化合物が配合組成物の全重量を基準として約0.03～約0.1重量%の範囲内の量で使用される請求項38記載の方法。

【請求項40】 請求項1記載の組成物から製造された製品。

【請求項41】 緩衝管において繊維を被覆するためのコアチューブである請求項40記載の製品。

【請求項42】 (a) 線状ポリエステル樹脂、(b) 二官

能性エポキシ化合物および(c) 触媒化合物の諸成分から主として成ることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本願は、1991年7月18日に提出された「エポキシ化合物を用いた無機充填剤含有ポリエステル安定化」と称する米国特許出願第07/732, 222号と関連を有している。本発明はポリエステル組成物に関するものである。一層詳しく述べれば、本発明は改善された加水分解安定性および熔融粘度安定性を有するポリエステル組成物に関する。なお一層詳しく述べれば、本発明はエポキシ化合物と触媒との併用によって安定化された線状ポリエステル樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリブチレンテレフタレート(PBT)のごとき線状ポリエステルは、射出成形管押し出し成形のごとき成形方法によって製品を製造するために広く使用されている。化学安定性、耐溶性および低いガス透過性をはじめとする多くの望ましい性質を有するため、線状ポリエステルは吹込み成形、型材押し出しおよび熱成形のごとき成形作業用の魅力的な材料となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる作業に際して見られる問題点の1つは、ポリエステルの熔融粘度が比較的低いことである。その結果、成形直後から冷却前までの期間において成形品の形状が十分に保持されないものである。近年、かかるポリエステルの熔融粘度および熔融強度を増大させるための様々な方法が開発された。

【0004】コダマ(Kodama)等の米国特許第4141882号明細書中には、少なくとも80モル%のエチレンテレフタレート単位を含有するポリエステルの、(1)イソシアヌル酸構造のエポキシ化合物(A)およびエポキシ化合物(A)と反応し得る少なくとも1種の有機化合物(B)、または、(2)エポキシ化合物(A)と有機化合物(B)との熔融反応から得られた生成物、と混合することにより、高い熔融粘度を有するポリエステル組成物を得るための方法が記載されている。

【0005】ブラシュケ(Blaschke)等の英国特許第2098231号明細書中には、トリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)またはビスオキサゾリンを用いて安定化されたポリテトラメチレンテレフタレートから製造された成形品が記載されている。ヨシハラ(Yoshihara)の米国特許第4795771号明細書中には、低温で結晶化を示しかつ高い熱変形温度および良好な寸法安定性を有するポリエステルが記載されている。そこに記載されたポリエステル組成物は、80%のポリエチレンテレフタレートを含むポリエステル、ポリアリキレングリコールのカルボン酸エステル、ポリオキシアルキレンを含有するエポキシ化合物、およびタルクのごとき無機

充填剤から成っている。

【0006】ローリングズ(Rawlings)の米国特許第4533679号明細書中には、ポリエステル樹脂、2個以上のエポキシ官能基を有するポリエポキシ化合物、および補強剤から成る強化ポリエステルが記載されている。ボーマン(Borman)等の米国特許第4020122号明細書中には、高分子量の線状ポリエステルの溶融弾性または溶融粘度を上昇させるための方法が記載されている。かかる方法は、1分子当たり少なくとも2個のエポキシ基を有する有機ポリエポキシドをポリエステルに添加することから成っている。

【0007】コーバー(Korver)の米国特許第4071504号明細書中には、カルボキシル基含量の低いポリエステル繊維が開示されている。かかる繊維は、ポリエステルおよび触媒物質(たとえばアルカリ金属塩)を溶融押出成形し、次いで単官能性エポキシドを添加してそれと反応させることによって製造される。ブラウン(Brown)等の米国特許第4904746号明細書中には、有利な溶融粘度特性を有する枝分れポリエステルの製造方法が記載されている。かかる改良方法に従えば、(A)トリグリシジルイソシアヌレートと(B)エステル基および遊離カルボキシル基を有する線状重合体を反応させることによって反応性濃縮物が生成される。次いで、この反応性濃縮物が(C)遊離カルボキシル基を有する線状ポリエステルと溶融混合される。

【0008】マクラッケン(McCracken)等の米国特許第4933429号明細書中には、高い溶融粘度を有する枝分れポリエステルの製造方法が記載されている。そこに開示された枝分れポリエステルは、(A)実質的な割合の遊離カルボキシル基を有するポリエステル、(B)好ましくは少なくとも3個のエポキシ官能基を有するポリエポキシ化合物、並びに、(C)脂肪族カルボン酸と第一級アルキルアミンとの塩から選ばれた触媒、を反応させることによって製造される。

【0009】コメタニ(Kometani)等の米国特許第4246378号明細書中にもまた、改善された溶融安定性を有するポリエステルが記載されている。それによれば、100重量部のポリエステル、0.1~40重量部のエポキシ化合物、並びに0.001~10重量部の有機スルホン酸塩および有機硫酸塩から成る組成物が製造される。

【0010】ボーマン(Borman)等の米国特許第3886104号明細書中には、少なくとも2個のエポキシ官能基を有する内部多官能性エポキシドから成る安定剤を高分子量のポリエステル樹脂に添加することによって該ポリエステル樹脂を安定化する方法が記載されている。有用なものとして開示されているエポキシ基含有安定剤は、エポキシ化された多重不飽和トリグリセリドである。

【0011】1990年5月17日に提出されかつ本発

明の場合と同じ譲受人に譲渡された米国特許出願第07/526579号明細書中には、向上した溶融粘度を有する枝分れポリエステルが開示されている。この特許出願明細書中には、TGC分岐剤を用いて枝分れさせたポリエステル樹脂に補強性無機充填剤を添加することが記載されている。

【0012】しかしながら、上記のポリエステル組成物は高い溶融粘度において加工が困難であるという欠点を有している。このような加工の困難は、多量のポリエポキシ官能性化合物を使用した場合には見られる溶融剛性に起因するものであった。それ故、当業界においては加工の容易な溶融粘度の高い線状ポリエステル樹脂が要望されているのである。

【0013】このたび意外にも、線状ポリエステル、二官能性エポキシ化合物および脂肪族カルボン酸の塩から成る組成物が、優れた加水分解安定性および溶融粘度安定性を有することが見出された。その上、好適なポリエステル組成物は高い溶融粘度および加工の容易さをも示す。また、意外にも、本発明の組成物は単官能性または三官能性エポキシ化合物を使用した組成物に比べて改善された成果を示すのである。

【0014】更にまた、線状ポリエステルおよび枝分れポリエステルを含有する組成物はいずれも良好な加水分解安定性を有するが、この点に関しては本発明の線状ポリエステルの方が枝分れポリエステル組成物よりも優れていることも判明した。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、(a)線状ポリエステル樹脂、(b)二官能性エポキシ化合物および(c)触媒化合物から成る熱可塑性樹脂組成物が提供される。好ましくは、本発明の組成物は(d)ヒンダードフェノール酸化防止剤を追加含有する。ポリエステル樹脂(a)はポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメタノールテレフタレート)およびそれらの混合物から成る群より選ばれ、そして組成物の全重量を基準として約60~約100重量%の範囲内の量で使用されることが好ましい。

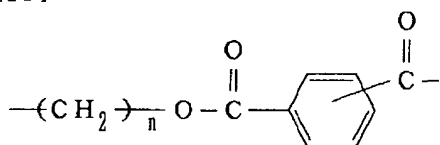
【0016】好適な二官能性エポキシ化合物(b)は3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートである。好適な触媒化合物(c)は脂肪族カルボン酸の塩であり、そして最も好適な触媒化合物(c)はステアリン酸ナトリウムである。本発明に従えばまた、線状ポリエステル樹脂の溶融粘度特性を向上させるための方法も提供される。かかる方法は、線状ポリエステル樹脂に有効量の二官能性エポキシ化合物および有効量の脂肪族カルボン酸の塩を配合することの特徴とするものである。更にまた、本発明に従えば、本発明のポリエステル組成物から製造された製品も提供される。

【0017】

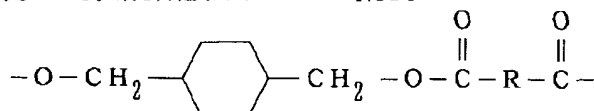
【実施例】本発明の成分(a)は線状ポリエステル樹脂である。本発明において使用するためのポリエステルは、一般に、2〜約10個の炭素原子を有する脂肪族ジオール、脂環式ジオールまたはそれらの混合物と少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸とから誘導されるものである。好適なポリエステルは脂肪族ジオールと芳香族ジカルボン酸から誘導されるものであって、一般式

【0018】

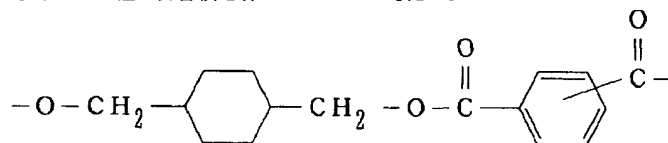
【化1】



【0019】(式中、nは2〜6の整数である)によって表わされる反復単位を有している。最も好適なポリエ



【0022】(式中、シクロヘキサン環はそのシスおよびトランス異性体から選ばれたものであり、またRは6〜20個の炭素原子を有しかつ芳香族ジカルボン酸からカルボキシル基が除去された後の残基であるアリアル基を表わす)によって表わされる反復単位を有するポリエステルが得られる。カルボキシル基除去後の残基Rによって表わされる芳香族ジカルボン酸の実例としては、30 イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-ジ(p-カルボキシフェニル)エタン、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルなど、およびそれらの混合物が挙げられる。これらの酸は全て、少なくとも1個の芳香核を有してい※



【0025】によって表わされる反復単位を有している。更に別の好適なポリエステルは、シクロヘキサンジメタノール、アルキレングリコールおよび芳香族ジカルボン酸から誘導されるコポリエステルである。これらのコポリエステルを製造するためには、たとえば、1,4-

*ステルは、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)およびそれらの混合物である。本発明においてはまた、脂肪族の酸および(または)脂肪族ポリオールから誘導された少量(たとえば0.5〜約5重量%)の単位が上記のポリエステル中に含有されて成るコポリエステルも使用可能である。この場合の脂肪族ポリオールとしては、ポリエチレングリコールのごときグリコール類が挙げられる。全てのかかるポリエステルは、たとえば、米国特許第2465319および3047539号の明細書中に記載された方法に従って製造することができる。

【0020】脂環式ジオールおよび芳香族ジカルボン酸から誘導されるポリエステルを製造するためには、たとえば、1,4-シクロヘキサンジメタノールのシスまたはトランス異性体(あるいはそれらの混合物)と芳香族ジカルボン酸とを縮合させればよい。その結果、式

【0021】

【化2】

※る。また、1,4-または1,5-ナフタレンジカルボン酸のごとくに融合環を有する酸を使用することもできる。好適なジカルボン酸は、テレフタル酸、または、テレフタル酸とイソフタル酸との混合物である。

【0023】別の好適なポリエステルは、1,4-シクロヘキサンジメタノールのシスまたはトランス異性体(あるいはそれらの混合物)をイソフタル酸およびテレフタル酸の混合物と反応させることによって得られるものである。かかるポリエステルは、式

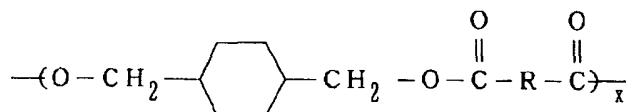
【0024】

【化3】

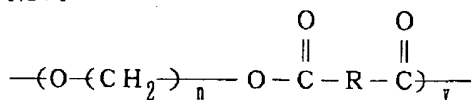
性体(あるいはそれらの混合物)およびアルキレングリコールと芳香族ジカルボン酸とを縮合させればよい。その結果、式

【0026】

【化4】



【0027】および
【0028】
【化5】

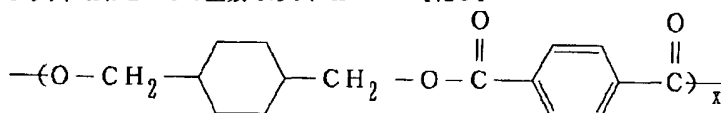


【0029】(式中、シクロヘキサン環はそれのシスおよびトランス異性体から選ばれたものであり、Rは前記に定義された通りであり、nは2~6の整数であり、x*

*単位は約10~約90重量%を占め、またy単位は約90~約10重量%を占める)によって表わされる反復単位を有するコポリエステルが得られる。かかる好適なコポリエステルは、1,4-シクロヘキサジメタノールのシスまたはトランス異性体(あるいはそれらの混合物)、エチレングリコールおよびテレフタル酸を1:2:3のモル比で反応させることによって製造することができる。こうして得られたコポリエステルは、式

【0030】

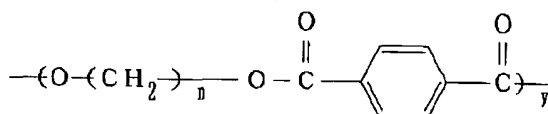
【化6】



【0031】および
【0032】

※【化7】

※



【0033】(式中、xおよびyは前記に定義された通りである)によって表わされる反復単位を有している。本明細書中に記載されたポリエステルは商業的に入手し得るか、あるいは当業界において公知の方法(たとえば、米国特許第2901466号明細書中に開示された方法)によって製造することができる。

【0034】本発明において使用されるポリエステルは、フェノールとテトラクロロエタンとの60:40混合物または類似の溶剤中において23~30°Cで測定した場合に約0.4~約2.0dl/gの固有粘度を有している。ポリエステル樹脂(a)の使用量は広範囲にわたって変化し得る。好ましくは、ポリエステル樹脂(a)は組成物の全重量を基準として約60~約100重量%の範囲内の量で使用される。一層好ましくは、ポリエステル樹脂(a)は組成物の全重量を基準として約90~約100重量%の範囲内の量で使用される。ポリエチレンテレフタレートとポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)との混合物が使用される場合、ポリエステル樹脂(a)は該混合物の100重量部当り約1~約99重量部のポリエチレンテレフタレートおよび約99~約1重量部のポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)から成る。なお、本発明の範囲内においてはその他のポリエステル混合物を使用することもできる。

【0035】成分(b)は少なくとも1種の二官能性エポキシ化合物である。二官能性エポキシ化合物とは、2個の末端エポキシ官能基を有する化合物を意味する。かかる二官能性エポキシ化合物は炭素、水素および酸素のみを含有することが好ましい。また、ポリエステル樹脂との混合を容易にするため、かかるエポキシ化合物は約1000以下の分子量を有することが好ましい。好適な二官能性エポキシ化合物は、少なくとも1個のエポキシ基をシクロヘキサン環上に有するようなものである。好適な二官能性エポキシ化合物の実例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビスフェノールジグリシジルエーテル、アミンおよびアミドのジグリシジル付加物、カルボン酸のジグリシジル付加物などが挙げられる。特に好適なのは3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートである。

【0036】かかる二官能性エポキシ化合物は、当業者にとって公知の方法によって製造することができる。たとえば、対応するα,β-ジヒドロキシ化合物を脱水することによってエポキシ基を生成させることができる

し、あるいは対応する不飽和化合物を公知の方法に従っ

て過酸(たとえば過酢酸)で処理することによってそれをエポキシ化することもできる。また、かかる二官能性エポキシ化合物は商業的に入手することもできる。

【0037】二官能性エポキシ化合物(b)は任意の有効な量で使うことができるが、少量(たとえば、約0.1〜約5重量%)の使用が好ましい。なお、特に好適な使用量範囲は約0.1〜約3.5重量%であり、また最も好適な使用量範囲は約0.5〜約2重量%である。このような特に好適な使用量範囲のうちでも、特定の組成物中においては約1〜約1.5重量%の二官能性エポキシ化合物を使用するのが有利であることが判明している。なお斯かる百分率の全てはポリエステル樹脂およびエポキシ化合物の合計重量を基準としたものである。

【0038】本発明の成分(c)は触媒化合物から成っている。好適な触媒化合物は、炭素-リン直接結合を含まずかつアルカリ金属陽イオン、アルカリ土類金属陽イオンおよびハロゲン陰イオンの少なくとも1者を含有する塩である。このような部類には多数の化合物が含まれることは自明であろう。かかる化合物としては、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属エノレート、アミンハロゲン化水素酸塩、アルカリ金属炭酸塩および第四級アンモニウムハロゲン化物が存在する。それらの実例としては、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、リン酸二水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウムおよび臭化ドデシルトリメチルアンモニウムが挙げられる。

【0039】少なくとも約18個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の塩、とりわけステアリン酸のアルカリ金属塩(好ましくはステアリン酸ナトリウム)は、本発明に従って使用される他の触媒化合物に比べて特定の利点を有しており、従って好適である場合が多い。第一に、かかる塩の使用はそれらが存在しない場合よりも実質的に早い供給速度でポリエステル-二官能性エポキシ組成物の押出しを可能にする。第二に、かかる塩はグリシジル反応体からの副生物であるアクリレインの生成を抑制する傾向がある。第三に、かかる塩は触媒として有用な他の化合物(特にアミン)に比べて組成物に臭気を付与することが実質的に少ない。

【0040】触媒化合物(c)は、本発明の組成物において任意の有効な量で使うことができる。たとえば、触媒化合物(c)は組成物の全重量を基準として約0.01〜約1重量%の範囲内の量で使われることが好ましく、また約0.03〜約0.1重量%の範囲内の量で使われることがより好ましい。所望に応じ、本発明の組成物は成分(d)としてヒンダードフェノール酸化防止剤を追加含有することができる。本発明においては当業者にとって公知である任意のヒンダードフェノール

を使用することができ、また各種のヒンダードフェノールが商業的に入手可能である。

【0041】ヒンダードフェノールとは、立体障害を受けるフェノール性OH基を有するような化合物、とりわけフェノール性OH基に対してオルトの位置にメチル基を有するような化合物である。かかる化合物の実例は多数のものがある。好適な実例としては、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、4,4'-(2,2-ジフェニルプロピル)ジフェニルアミン、エトキシ化アリールフェノールのエステル、2,2'-チオジエチルビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート、および、それらの任意の混合物が挙げられる。最も好適なのは、イルガノックス(IGRANOX)1076として商業的に入手可能なオクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメートである。

【0042】本発明の組成物はまた、染料、顔料、安定剤、可塑剤、補強剤、難燃剤、滴下抑制剤、核生成剤、ゴム系耐衝撃性向上剤などのごとき任意の数の常用添加剤を含有することもできる。これらの添加剤は、所望に応じ、それらの通常の目的のために添加される。難燃剤の実例は米国特許第3833685、3342254、3915926および3671487号の明細書中に開示されている。また、米国特許第3681281、3557053および3830771号並びに英国特許第1358080号の明細書にも他の難燃剤が開示されている。

【0043】一般的に述べれば、主要な難燃剤は難燃性を付与する能力を得るために使用される化学元素(たとえば、臭素、塩素、アンチモン、リンおよび窒素)を含有している。なお、かかる難燃剤はハロゲン化(臭素化または塩素化)有機化合物、リン化合物を添加したハロゲン化有機化合物、リン-窒素結合を含有する化合物、またはそれらの混合物から成ることが好ましい。

【0044】難燃剤の使用量は、組成物中に少量で存在する限りは本発明にとって重要でない。多量の難燃剤は物理的性質を損なうが、少なくともポリエステル樹脂に不燃性または自消性を付与するのに十分な量で存在することは必要である。当業者には自明のごとく、難燃剤の使用量は樹脂の性質および難燃剤の効率に応じて変化する。たとえば、難燃剤の使用量は樹脂100重量部当たり0.5〜50重量部の範囲内にあるのが通例である。

【0045】難燃剤の好適な使用量範囲は樹脂100重

量部当り約3〜約25重量部であり、また特に好適な使用量範囲は約8〜約12重量部である。難燃性をもたらす元素が高度に濃縮されている化合物の場合には、より少ない量でも十分である。たとえば、元素状の赤リンは樹脂100重量部当り0.5〜2.0重量部の量で使用されるのに対し、リン酸トリフェニルの状態にあるリンは樹脂100重量部当り25重量部の量で使用される。他方、ハロゲン化芳香族化合物は樹脂100重量部当り8〜12重量部の量で使用され、また酸化アンチモンのごとき相乗剤は樹脂100重量部当り約2〜約5重量部の量で使用される。

【0046】本発明の組成物はまた、滴下抑制剤を含有することもできる。滴下抑制剤は米国特許第3671487号明細書中に記載されている。通例、滴下抑制剤はポリテトラフルオロエチレン樹脂から成っていて、それらは商業的に入手し得るか、あるいは公知の方法によって製造することができる。ポリテトラフルオロエチレン樹脂は、遊離基触媒（たとえば、ペルオキシニ硫酸ナトリウム、カリウムまたはアンモニウム）を使用しながら水性媒質中において100〜1000psi および0〜200℃（好ましくは20〜100℃）の条件下でテトラフルオロエチレンを重合させることによって得られる白色の固体である。詳しくは、ブルベーカー(Brubaker)の米国特許第2393967号明細書を参照されたい。

【0047】好適な補強剤は、雲母、石綿、ウォラストナイト、粘土、タルク、炭素、セラミック、チタン酸塩およびそれらの混合物のごとき無機材料である。中でも、タルクが特に好適である。最も好適な補強剤はガラス充填剤である。かかるガラス充填剤はフィラメント状ガラス繊維またはガラスフレークの形態を有することが好ましい。これらの材料は当業者にとって公知であって、様々な製造業者から広く入手することができる。最終的に電気的用途のために使用される組成物においては、ナトリウム含量の少ない石灰-アルミニウムホウケイ酸ガラスから成るガラスフィラメントを使用することが好ましい。これはEガラスとして知られている。とは言え、その他のガラス組成物も有用である。特に好適なのはKガラスフィラメント（直径約14ミクロン）、Gガラスフィラメント（直径約10ミクロン）およびDガラスフィラメント（直径約7ミクロン）である。かかるガラスフィラメントの全てが本発明の範囲内において使用可能である。かかるガラスフィラメントは、蒸気吹き、空気吹き、火炎吹きおよび機械的延伸のごとき標準的な方法によって製造される。なお、プラスチック補強用として好適なガラスフィラメントは機械的延伸によって製造される。フィラメントの直径は約0.00012〜約0.00075インチの範囲内にあることが好ましいが、これは本発明にとって重要でない。とは言え、当業者にとって公知の通り、フィラメントの直径が小さくなるほどプラスチックの強度は増大する。

【0048】ガラスフィラメントの長さや、ガラスフィラメントから繊維、糸、ローピング、マットなどが形成されるか否かは、本発明にとって重要でない。とは言え、本発明の組成物を製造する際には、約1/8〜約2インチの長さを有するチョップトストランドの形態でガラスフィラメントを使用するのが簡便である。なお、かかる組成物から成形された製品中には一層短いストランドも見出される。その理由は、配合中にかなりの破砕が起こるからである。

【0049】本発明の方法は様々な手順に従って実施することができる。1つの手順に従えば、乾燥ポリエステル樹脂および触媒化合物（好ましくは脂肪族カルボン酸の塩）と共に二官能性エポキシ化合物を押出配合機内に投入し、次いで混合物を高温（たとえば450〜550°F）に加熱して押出すことによって成形用ベレットが製造される。その際、二官能性エポキシ化合物はポリエステル樹脂および触媒化合物中に分散し、それによって熔融粘度の上昇が起こる。別の手順に従えば、二官能性エポキシ化合物をポリエステル樹脂および触媒化合物と常温で混合した後、かかる混合物がロール機上で可塑性され、たとえば450〜550°Fに加熱され、冷却され、次いで細断される。また、エポキシ化合物を粉末状もしくは粒状のポリエステル樹脂および触媒化合物と混合した後、かかる混合物を加熱し、そして配合兼成形用の装置を用いて直接に成形品を製造することもできる。更に別の手順に従えば、ポリエステル樹脂製造プロセスの最終工程において二官能性エポキシ化合物を混入することもできる。

【0050】配合は、温度を綿密に制御しながら行う必要がある。なお、温度は約530°Fよりも低く維持されることが好ましい。また、配合はポリエステル樹脂、触媒化合物および二官能性エポキシ化合物の均質な混合物が得られるまで継続されることが好ましい。上記のごときその他の添加剤は、当業者にとって公知のごとき、配合中に添加することによって組成物に所望の特性を付与することができる。

【0051】次いで、本発明の組成物を成形することによって各種の製品を製造することができる。好ましくは、かかる組成物をシート状に押出してから熱成形することによって各種の製品が製造されるか、あるいは押出しによって管が製造される。かかる組成物はまた、通常の方法よりも高い熔融強度を要求する型材押出し、成形およびその他の公知方法において使用するためにも適している。これらの方法については、たとえば、「モダン・プラスチック・エンサイクロペディア 89 (Modern Plastics Encyclopedia '89)」(マグロー・ヒル社)第65巻第11号の215〜308頁を参照されたい。

【0052】特に好適な製品は、線状ポリエステル樹脂、二官能性エポキシ化合物および触媒化合物から成るポリエステル組成物から製造されかつ緩衝管において織

維を被覆するコアチューブである。本発明を一層詳しく説明するため、以下に実施例を示す。なお、これらの実施例は本発明の特許請求の範囲を制限するものと解すべきでない。

【0053】

【実施例1〜3】それぞれの成分を回転混合し、次いで2.5インチの真空吸引式プロデックス(Prodex)一軸スクリー押出機内において配合することによってポリエステル組成物を調製した。押出機のパレル設定温度は480°Fであり、スクリー速度は100〜110rpmであり、また供給速度は毎分約600gであった。120°Cで4時間にわたり乾燥した後、組成物を射出成形することによって試験片を作製した。その際には、480°Fのパレル設定温度、140°Fの金型温度、11秒の射出時間、15秒の保圧時間、および200psiの背圧を使用した。

【0054】毎分0.5インチのクロスヘッド速度を使用しながら、タイプV引張試験片(2.5×0.125×

*インチ)に関する引張特性を測定した。引張伸びは破断時におけるクロスヘッド変位から求めた。引張強さはpsi単位で示されている。また、加水分解試験のため、試験片に老化処理を施した。そのためには、密閉容器内において硫酸カリウムの飽和水溶液の上方に試験片を吊るし、それによって94%の相対湿度および85°Cの温度に暴露した。暴露後、試験片を取出し、そして少なくとも24時間にわたって周囲条件下に保った。

【0055】更にまた、ティニウス・オールセン(Tinius Olsen)溶融粘度計を用いて組成物の溶融粘度を測定した。その際には、21500gの荷重を加えながら、480°Fで0.0425インチのオリフィスを通して組成物を押出した。比較のため、二官能性エポキシ化合物および触媒を添加しない組成物も調製した。

【0056】これらの組成物の配合データおよび測定結果を下記表1中に示す。

【0057】

【表1】

実施例	表 1			
	A*	1	2	3
[組成]				
ポリエステル ^a (重量%)	100	99	99	98.5
ジエポキシド ^b (重量%)	—	1	1	1.5
触媒 ^c (phr)	—	0.025	0.05	0.05
[性質]				
引張特性				
成形直後のTE ^d	378	228	284	250
成形直後のTS ^e	7307	7126	6988	7058
1日間の老化後のTE	341	217	264	274
1日間の老化後のTS	7428	7354	7265	7340
3週間の老化後のTE	119	99	249	97
3週間の老化後のTS	8352	7674	7560	7556
4週間の老化後のTE	93	178	223	253
4週間の老化後のTS	8329	7607	7581	7287
溶融粘度 (ポアズ)				
ペレット	7497	25657	28460	13783
成形直後	6068	27150	28004	11940
4週間の老化後	686	13073	20880	9353

* = 比較例

phr = ポリエステルとジエポキシドとの合計量100重量部当りの重量部

a = ゼネラル・エレクトリック・カンパニー(General Electric Company)からバロックス(VALOX) 315の名称で販売されているポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)

b = ユニオン・カーバイド・カンパニー(Union Carbide Company)からベークライト(BAKELITE)ERL 4221の名称で販売されている3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート

c = ステアリン酸ナトリウム

d = 引張伸び (%)

e = 引張強さ (psi)

上記表1から明らかなごとく、二官能性エポキシ化合物および触媒を含有するポリエステル組成物は単独のポリエステル樹脂に比べて老化後に大幅に優れた溶融粘度および引張伸びを示した。

【0058】

【実施例4および5】480°Fのパレル設定温度、300rpmのスクリー速度および毎分250〜320gの供給速度を有する30mmのウェルナー・ブフライデラー(Werner Pfleiderer)二軸スクリー押出機を用いて

組成物の配合を行うことによって実施例1～3の手順を
繰返した。組成物の配合データおよび測定結果を下記表
2中に示す。 *【0059】
【表2】

実施例	B*	C*	4	5
〔組成〕				
ポリエステル ^a (重量%)	100	99	99	99
ジエポキシド ^b (重量%)	—	1	1	1
触媒 ^c (phr)	—	—	0.05	0.1
〔性質〕				
引張伸び				
成形直後	272	348	261	267
1 日間の老化後	223	236	231	244
3 週間の老化後	137	140	247	175
4 週間の老化後	50	172	254	203
5 週間の老化後	9	160	258	177
6 週間の老化後	4	147	272	182
溶融粘度 (ポアズ)				
成形直後	3147	3900	7500	7161
1 日間の老化後	2927	3366	7372	7145
3 週間の老化後	1247	1482	6717	6315
4 週間の老化後	—	—	6230	5839
6 週間の老化後	133	—	6152	5665

* = 比較例

phr = ポリエステルとジエポキシドとの合計量100重量部当りの重量部

a = ゼネラル・エレクトリック・カンパニーからパロックス (5611ポアズ) の名称で販売されているポリ

(1, 4-ブチレンテレフタレート)

b = ユニオン・カーバイド・カンパニーからベークライト ERL 4221 の名称で販売されている 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート

c = ステアリン酸ナトリウム

上記表2から明らかなごとく、二官能性エポキシ化合物および触媒を溶融混合して成るポリエステル組成物は単独のポリエステルまたは二官能性エポキシ化合物のみを溶融混合して成るポリエステル組成物に比べて老化後に溶融粘度および引張伸びの実質的に高い残率を示した。※

※【0060】

【実施例6および7】単官能性エポキシ化合物を含有するポリエステル組成物との比較を行いながら実施例1～3の手順を繰返した。いずれの場合にも、同数のエポキシ基が導入されるように組成物を調製した。試験片の老化処理に際しては、加圧蒸気滅菌器〔ウィスコンシン・アルミニウム・ファウンドリー・カンパニー (Wisconsin Aluminum Foundry Company) 製のモデル No. 25x〕内において水面の上方に試験片を吊るし、それによって100%の相対湿度、110℃の温度および0.4 kg/cm²の圧力に暴露した。暴露後、試験片を取出し、そして少なくとも24時間にわたって周囲条件下に保った。

【0061】組成物の配合データおよび測定結果を下記表3中に示す。

【0062】

【表3】

実施例	D*	E*	6	7
〔組成〕				
ポリエステル ^a (重量%)	100	100	100	100
エポキシド (phr)	3.1 ^c	—	1.5 ^b	1.5 ^b
触媒 (phr)	0.06 ^d	—	0.06 ^d	0.05 ^a
〔性質〕				
溶融粘度 (ポアズ)				
成形直後の T E	325	202	264	198
成形直後の T S	6953	8078	7730	7717

19			20
1 日間の老化後の T E	264	92	202
1 日間の老化後の T S	7267	8070	7251
3 日間の老化後の T E	194	20	220
3 日間の老化後の T S	7209	8548	7327
5 日間の老化後の T E	63	4	220
5 日間の老化後の T S	7486	3993	7378
7 日間の老化後の T E	17	A	156
7 日間の老化後の T S	8013	A	7533
			7321

* = 比較例

phr = ポリエステル 100 重量部当りの重量部

a = ゼネラル・エレクトリック・カンパニーからパロックス 315 の名称で販売されているポリ (1, 4-ブチレンテレフタレート)

b = ユニオン・カーバイド・カンパニーからベークライト ERL 4221 の名称で販売されている 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート

c = バシフィック・アンカー・ケミカル・カンパニー (Pacific Anchor Chemical Company) からエポディル (EPODIL) 748 の名称で販売されている脂肪族グリシジルエーテル d = ステアリン酸ナトリウム

e = ヨウ化カリウム

A = 脆過ぎて試験不可能

上記表 3 から明らかな通り、二官能性エポキシ化合物を配合して成るポリエステル組成物は単官能性エポキシ化合物を配合して成るポリエステル組成物に比べて遥かに *

* 優れた溶融粘度安定性を有することがわかる。更にま

10 た、二官能性エポキシ化合物の場合と同等な溶融粘度安定性の向上を達成するためには、遥かに多量の単官能性エポキシ化合物が必要であることもわかる。表 3 はまた、金属ハロゲン化物が本発明の組成物にとって有用な触媒であることを示している。

【0063】

【実施例 8 および 9】本発明の二官能性エポキシ化合物と三官能性エポキシ化合物とを比較しながら実施例 1 ~ 3 の手順を繰返した。いずれの場合にも、同数のエポキシ基が導入されるように組成物を調製した。老化処理は、100% の相対湿度および 110 °C の温度に対する暴露をもたらすような環境中において行った。

20 【0064】組成物の配合データおよび測定結果を下記表 4 中に示す。

【0065】

【表 4】

実施例	表 4			
	F*	G*	8	9
[組成]				
ポリエステル ^a (重量%)	100	100	100	100
ERL 4221 ^b (phr)	—	—	1.3	0.64
TGIC ^c (phr)	1.0	0.5	—	—
ステアリン酸ナトリウム (phr)	0.065	0.065	0.065	0.065
ヒンダードフェノール ^d (phr)	0.2	0.2	0.2	0.2
[性質]				
溶融粘度 (ポアズ)				
成形直後	26558	13725	19092	14245
3 日間の老化後	1173	734	12343	2993

* = 比較例

phr = ポリエステル 100 重量部当りの重量部

a = ゼネラル・エレクトリック・カンパニーからパロックス 315 の名称で販売されているポリ (1, 4-ブチレンテレフタレート)

b = ユニオン・カーバイド・カンパニーからベークライト ERL 4221 の名称で販売されている 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート

c = トリグリシジルイソシアヌレート

d = チバ・ガイギー・カンパニー (Ciba Geigy Company) 製のイルガノックス 1076

上記表 4 から明らかなごとく、二官能性エポキシ化合物を配合して成るポリエステル組成物は同数のエポキシ基を含有する三官能性エポキシ化合物を配合して成るポリエステル組成物に比べて老化後に溶融粘度の実質的に高い残率を示した。

【0066】

【実施例 10 ~ 15】ERL 4221 の使用量を変化させながら実施例 1 ~ 3 の手順を繰返した。組成物の配合データおよび測定結果を下記表 5 中に示す。なお、二官能性エポキシ化合物および触媒を含有しないポリエステル組成物も比較例として示されている。

50 【0067】

【表5】

実施例	表 5						
	H ⁺	10	11	12	13	14	15
〔組成 (pbw)〕							
ポリエステル ^a	100	100	100	100	100	100	100
ERL 4221 ^b	—	0.2	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0
ステアリン酸ナトリウム	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
イルガノックス ^c	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
〔性質〕							
融融粘度 (ポアズ)							
成形直後	4194	9603	15601	18884	20336	13188	7395
3週間の老化後	—	2072	5995	12253	19782	—	—
5週間の老化後	510	—	—	—	—	—	—
6週間の老化後	—	307	1048	3081	8784	8409	5147
引張特性							
成形直後のT E	275	158	271	264	259	267	256
成形直後のT S	7838	7684	7458	7417	7394	7454	7314
1日間の老化後のT E	205	285	263	272	257	243	201
1日間の老化後のT S	8422	7662	7499	7494	7478	7331	7019
3週間の老化後のT E	113	177	256	271	249	239	110
3週間の老化後のT S	8079	7800	7492	7324	7310	7685	7529
6週間の老化後のT E	11	7	131	166	255	173	251
6週間の老化後のT S	8552	8263	8184	7881	7575	7536	7467

* = 比較例

pbw = 重量部

a = ゼネラル・エレクトリック・カンパニーからパロックス315の名称で販売されているポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)

b = ユニオン・カーバイド・カンパニーからベークライトERL 4221の名称で販売されている3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート

c = チバ・ガイギー・カンパニー製のヒンダード・フェノール酸化防止剤

上記表5から明らかな通り、広範囲の二官能性エポキシ化合物濃度において優れた融融粘度特性を有するポリエステル組成物が得られることがわかる。意外にも、0.6~1.5重量%の二官能性エポキシ化合物濃度において最高の融融粘度を有するポリエステル組成物が得られることが判明した。

【0068】尚、前記の米国特許及び英国特許、並びに、米国特許出願の全ては、本願開示中に取り入れられるものとする。上記の詳細な説明に基づけば、本発明の様々な変更態様が可能であることは当業者にとって自明であろう。たとえば、ポリ(1, 4-ブチレンテレフタ

レート)の代わりに、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメタノールテレフタレート)またはそれらの混合物のごとき他のポリエステルを使用することができる。また、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペートおよびそれらの混合物のごとき他の二官能性エポキシ化合物を有効に使用することもできる。なお、二官能性エポキシ化合物と組み合わせて単官能性エポキシ化合物を使用することは本発明の範囲内に含まれる。本発明においてはまた、臭化カリウム、ヨウ化リチウム、フッ化リチウム、酢酸ナトリウム、ヨウ化カリウム、カブロン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムおよびそれらの混合物を触媒化合物として使用することもできる。更にまた、任意公知のヒンダードフェノール並びに難燃剤および滴下抑制剤をはじめとする各種の常用添加剤を本発明の組成物に添加することも意図されている。更にまた、ガラス繊維およびガラスフレークのごとき補強剤を用いて本発明の組成物を改質することも本発明の範囲内に含まれる。かかる自明の変更態様の全てが前記特許請求の範囲内に含まれることを理解すべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 リンダ・ハーモン・ネルソン
アメリカ合衆国、インディアナ州、エバン
スビル、ドレクセル・ドライブ、720番

(72)発明者 トーマス・ジェラード・シャノン
アメリカ合衆国、インディアナ州、エバン
スビル、チェリー・ヒル・ドライブ、518
番